Über die elektrische Leitfähigkeit fester Silikate

von

C. Doelter,

k. M. k. Akad.

(Mit 11 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1908.)

Im folgenden wird über Versuche berichtet, welche ich an festen, krystallisierten Silikaten ausgeführt habe. Der kaiserl. Akademie bin ich für die mir gewährte Subvention zur Ausführung dieser Arbeiten zu Dank verpflichtet.

Die Versuche verfolgten den Zweck, die Temperaturen zu bestimmen, bei welchen Polarisation in festen Silikaten auftritt. Dazu wurden sprungfreie Platten ohne Einschlüsse, namentlich frei von Flüssigkeiten, die vorher mikroskopisch untersucht worden waren, beschafft. Solche Platten sind sehr schwierig zu erhalten, auch stört die Spaltbarkeit insofern, als Platten, die Spaltrisse haben, naturgemäß einen viel höheren Widerstand zeigen werden als körnig-krystallinische Massen, wie sie früher untersucht wurden.

Da bei den untersuchten Krystallen die Leitfähigkeit erst bei höherer Temperatur, etwa 700 bis 900°, eintritt, so ist dadurch auch der Beweis erbracht, daß Flüssigkeitseinschlüsse oder solche anderer Art, die eine große Leitfähigkeit hervorbringen müßten, nicht vorhanden waren.

Untersucht wurden Quarz, Adular, Hornblende, Glimmer, Diopsid, Muskovit und Quarzglas. Von der Hornblende war eine größere Zahl von Platten zur Untersuchung hergestellt

worden, insbesondere Barkevikit, Arfvedsonit, also Na-Hornblenden, aber dieselben erwiesen sich zumeist als nicht brauchbar, da infolge der großen Spaltfähigkeit die Platten zerbrachen oder sofort zersprangen. Die zur Untersuchung geeigneten Objekte sind daher leider nur auf wenige beschränkt.

Die Platten, welche bei den Versuchen angewendet wurden, hatten eine Dicke von 1 *mm* und Quadratform mit 10 *mm* Seitenlänge.

Die Disposition des Apparates ist eine ähnliche wie bei den früheren Untersuchungen. Der Krystall befindet sich zwischen den Platinelektroden im elektrischen Ofen und steht einerseits mit einer Meßbrücke in Verbindung, mit welcher der durch ein Induktorium erzeugte Wechselstrom die Messung des Widerstandes gestattet, andrerseits kann nach Abstellung des Wechselstromes durch eine Wippe die Verbindung mit einem Akkumulator oder auch mit dem Straßenstrom (Gleichstrom von 220 Volt) hergestellt werden und derart der durch einen Widerstand regulierbare Gleichstrom durch den Krystall geschickt und dieser geladen werden. Bei der Entladung wird der Krystall mit einem im Nebenschluß dieser Leitung befindlichen d'Arsonval'schen Spiegelgalvanometer verbunden, auf welchem der Polarisationsausschlag ablesbar ist. Die Ladung durch den Gleichstrom erfolgt durch 10 Minuten (oft auch länger). Die Messung der Stärke des Ladungsstromes wird an einem Milliamperemeter von Siemens & Halske abgelesen. Von großer Wichtigkeit ist der Kontakt. Um guten Kontakt zu erhalten, ist es zweckmäßig, die Krystallplatten zu vergolden. Bei höheren Temperaturen, über 1060°, wird allerdings das Gold abschmelzen, was aber, wie die Erfahrung zeigte, kein Hindernis ist, da das Gold ja nur in minimalster Menge vorhanden ist und daher auf das Platin keine Wirkung ausübt.

Die Elektroden sind aus Platin und waren zuerst keilförmig, oben 1 *mm* dick, unten $^1/_2$ *mm*. Sie haben einen quadratischen Umriß, entsprechend 1 cm^2. Im Verlaufe wurde die Keilform nicht mehr angewendet, sondern solche Elektroden, die parallele Flächen haben; die erwähnte Keilform sollte den Zweck haben, das Pressen durch Glimmerplättchen kräftiger zu machen, doch erwies sich dies nicht als nötig.

Die Platinelektroden zeigten eine vollkommen ebene Fläche, was zu einem guten Kontakt notwendig erscheint; für Versuche, bei denen die Temperatur nicht über 1050° gesteigert wurde, waren die Elektroden überdies auch vergoldet worden. Im übrigen haben die Elektroden dieselbe Form wie die in meiner Mitteilung II angewandten.

Große Schwierigkeiten bereitete die Herstellung eines richtigen Kontaktes; es wurde versucht, durch Platindraht oder Stahldraht die Elektroden, die durch Glimmerplatten von diesem isoliert waren, zu verbinden, doch war das Resultat kein gerade günstiges. Beim Einklemmen in eine Schraube verbiegen sich die Platinplatten leicht und sind dann für einen zweiten Versuch nicht brauchbar. Ich habe daher folgende Vorrichtung angenommen, die sich bewährt hat.

Es wurden parallelopipedische Klötzchen, 32 *mm* lang, 17 *mm* breit und ebenso hoch, hergestellt, und zwar aus Kaolin. Diese Klötzchen haben einen Einschnitt, in welchen die Elektroden hineinpassen und welcher den Dimensionen dieser genau entspricht; seine Breite ist zirka 3 *mm*, was der Dicke der Elektroden plus der der Platte gleichkommt. Es wird jedoch durch eine Feile die Breite etwas vergrößert, und zwar so weit, damit zwischen die Elektroden und die Kaolinmasse Glimmerplättchen fest eingezwängt werden können. Der Kontakt entsteht bei Temperaturerhöhung von selbst durch die Ausdehnung der Platinplatten, welche durch den Glimmer an die Krystallplatte stärker gepreßt werden. In der Tat ist schon bei 600° ein sehr guter Kontakt vorhanden. Bei 1100° fängt der Glimmer zu schmelzen an, wodurch der Kontakt infolge des Druckes, den der geschmolzene Glimmer ausübt, noch besser wird.

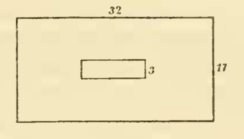


Fig. 1.

Daß der Kontakt mit zunehmender Temperatur besser wird, zeigt sich bei der Abkühlung der auf 1200 bis 1300° erhitzten Platten; man erhält bei der Abkühlung kleinere Werte des Widerstandes als bei der Erhitzung; allerdings ist hier auch noch ein Umstand zu berücksichtigen, den ich besprechen will:

Die Temperaturmessung erfolgt durch ein in einem Schutzrohr befindliches Thermoelement, wobei das Schutzrohr direkt auf dem Kaolinklotz aufliegt; trotzdem stellt sich naturgemäß das Gleichgewicht nicht sofort ein, so daß die Temperaturmessung nicht genau die Temperatur der Platte gibt, insbesondere wird bei der Abkühlung der Krystall eine höhere Temperatur haben als das Thermoelement anzeigt; man müßte, um das zu vermeiden, die Schmelze ungemein langsam abkühlen.

Messung des Polarisationsstromes.

Anfangs wurden die Polarisationsversuche durch Ladung mit einem Akkumulator ausgeführt, da aber der Polarisationsstrom bei nicht sehr hohen Temperaturen äußerst schwach ist, so war es wünschenswert, stärkere Ladungsströme zu verwenden und wurde daher der Straßenstrom genommen, welcher durch einen Metallwiderstand und außerdem durch zwei Glühlampen hindurchging; die Spannung konnte reguliert werden und betrug 140 bis 190 Volt bei zirka 6 bis 8 Ampere. Da der Widerstand der Platte 10.000 bis 15.000 Ohm betrug, so ergab das Amperemeter für den Ladungsstrom als Stromstärke zumeist nur 0·5 bis 2 Milliampere.

Der Ausschlag des im Nebenschluß befindlichen d'Arsonval-Galvanometers war, wie zu erwarten, nur bei sehr hohen Temperaturen ein bedeutender, zumeist handelte es sich nur um einige Millimeter, so daß Polarisationsströme von etwa 10^{-5} bis 10^{-6} Ampere vorlagen; eine Berechnung wurde bei solchen kleinen Ausschlägen nicht durchgeführt, da die Genauigkeit der Messung doch zu gering ist.

Messung der Widerstände.

Die Messung der Widerstände der Krystallplatten bei verschiedenen Temperaturen wurde durch Wechselstrom bewerkstelligt, wie bei den früheren Untersuchungen.

Sehr großen Wert darf man auf die Genauigkeit der Messungen nicht legen, denn es hat sich schon aus den früheren Arbeiten gezeigt, daß im festen Zustand auch bei krystallinisch

körnigen Massen die Versuche niemals ganz übereinstimmen, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß Temperaturunterschiede von 10° schon große Unterschiede in den Widerständen entsprechen. Es ist aber nicht möglich, nach der Anordnung der Versuche diesem Übelstand zu begegnen, besonders weil das Thermoelement in einem Schutzrohr sich befinden muß und nicht direkt an die zwischen den Elektroden sich befindliche Platte anliegen kann; es gelingt also nicht, die Temperaturmessung genauer zu gestalten. Dann spielt jedenfalls auch der mehr oder weniger gute Kontakt eine Rolle. Bei sehr hohen Temperaturen ist die Übereinstimmung eine bessere, offenbar weil der Kontakt auch sehr gut ist.

Adular vom St. Gotthard.

Die Methode war dieselbe wie früher.[1] Schon bei 850° wird Leitfähigkeit bemerkt, doch sind die Zahlen für den Widerstand riesige (siehe auch Fig. 2)

Temperatur	Widerstand in Ω	Anmerkung
942°	90000	
985	61420	
1035	31660	
1083	13090	Erster Versuch auf Polarisation.
1100	8832	
1127	5927	Zweiter Versuch auf Polarisation.
1133	3736	

Abkühlung des Adulars.

Wie in den meisten Fällen sind die bei der Abkühlung erhaltenen Werte des Widerstandes etwas geringer als bei der Erhitzung, dabei darf aber nicht vergessen werden, daß die

[1] Diese Sitzungsberichte, Abt. I, Bd. 117 (1907).

Abkühlung weit schneller vor sich geht als die Erhitzung und daher die angezeigte Temperatur im Gegensatz zu jener bei der Erhitzung zu niedrig, da die Substanz infolge ihrer geringen Wärmeleitungsfähigkeit nicht so schnell die Temperatur des Ofens, welche das Thermoelement anzeigt, annehmen kann.

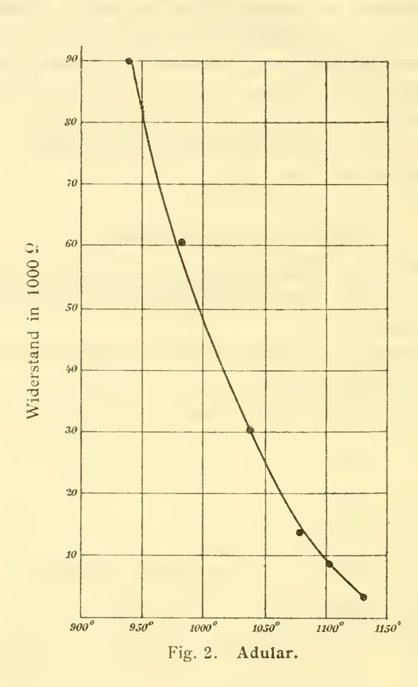


Fig. 2. **Adular.**

Läßt man beim Erhitzen die Temperatur konstant, so wird der Widerstand geringer.

Indem ich noch auf die p. 848 angegebenen Ausführungen verweise, gebe ich die bei der Abkühlung erhaltenen Zahlen. Daß man hier erst bei tieferer Temperatur zu der Leitfähigkeitsgrenze gelangt, ist aber zum Teil dem Umstand zuzuschreiben, daß der Kontakt durch das Erhitzen ein besserer war (siehe auch Fig. 3).

Temperatur	Widerstand in Ω	Anmerkung
1050°	7368	
1010	7152	
980	9800	
960	13256	
930	18169	
900	30000	
860	40000	
755	115000	
740	212000	

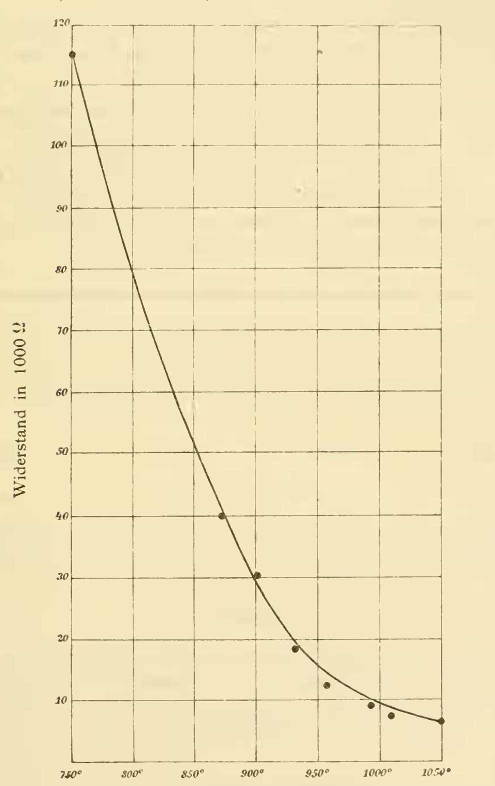


Fig. 3. **Abkühlung des Adulars.**

Polarisation.

Es wurde auch hier der Straßenstrom angewendet; der Strom, welcher durch die Platte bei der Ladung geht, zeigt aber wegen der hohen Widerstände um höchstens 1 Milliampere mehr Ausschlag am Amperemeter als bei der Anwendung des Akkumulators.

Bei 1070° ergab sich ein Ausschlag von 10 *mm*, von welchem zirka 4 *mm* Thermostrom ist, also immerhin ein, wenn auch nicht meßbarer, Polarisationsstrom.

Bei 1125° war der Ausschlag nach Abzug des Thermostromes nicht viel größer; der erste Ausschlag war 8 *mm*, davon ist der Thermostrom mit 3 *mm* abzuziehen.

Demnach tritt bei diesem Mineral, welches zwischen 1180 bis 1250° schmilzt, schon bei 1070° Polarisation ein.

Es möge noch die in meiner Mitteilung II gegebene Darstellung als logarithmische Funktion des Widerstandes von T nach der Formel von E. Rasch und Hinrichsen[1] gegeben werden (hierzu die graphische Darstellung Fig. 4):

T absolute Temperatur	$\frac{1}{T}$	W Widerstand	log W
1215°	0·0008230	90000	4·9542
1258	0·0007949	61430	4·7884
1308	0·0007645	31670	4·5007
1356	0·0007375	13095	4·1171
1373	0·0007283	8832	3·9461
1406	0·0007112	3736	3·5724

[1] Zeitschrift für Elektrochemie, *14*, 1908.

Auch hier zeigt sich im Ganzen und Großen eine gerade Linie, doch sind die Abweichungen oft größere als bei der Untersuchung von erstarrten Schmelzen; ferner zeigt sich auch

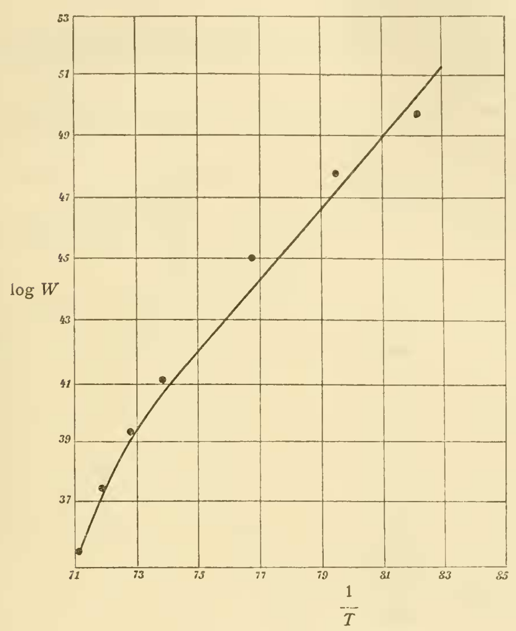


Fig. 4. **Adular.**

hier bei der Nähe des Schmelzpunktes eine Krümmung der Linie, was auch seinerzeit[1] von mir hervorgehoben wurde.

Diopsid I.

Ein etwas grünlich gefärbter Diopsid aus Ala war nach der Fläche 100 geschnitten worden, die Platte zeigt zahlreiche feine Spaltrisse; zu besserem Kontakt wurde sie vergoldet. Die Leitfähigkeit begann bei zirka 900°. Bei 985° war der Widerstand

---

[1] Diese Sitzungsber., 1907, Bd. 116, Abt. I.

61420 und bei dieser Temperatur wurde eine Messung des Polarisationsstromes durchgeführt; es wurde durch 15 Minuten mit einem Akkumulator geladen, dann mit dem Galvanometer die Verbindung hergestellt.

Es ergab sich bei dieser Temperatur keine Spur von Polarisation, wie doch bei dem enormen Widerstande zu erwarten war.

Bei der Abkühlung ergaben sich folgende Zahlen (siehe auch Fig. 5):

Temperatur	Widerstand in Ω	Anmerkung
1060°	34014	Unscharfe Messung.
1020	50060	
960	66923	
930	77719	
890	123330	
850	151290	
825	253160	
810	275710	
800	284070	
760	390000	
740	990000 (?)	

Unter dieser Temperatur ergab sich keine Leitfähigkeit mehr.

Hierbei ist zu bemerken, daß beim Erhitzen die Leitfähigkeit erst bei 900° begann, während sie beim Abkühlen bis 740° bemerkbar blieb; zum Teil ist hier der Umstand maßgebend, daß die Abkühlung rascher vor sich ging als die Erhitzung, da bei rascherer Abkühlung (zirka 3 Viertelstunden) von 1060 bis 700° das Gleichgewicht sich nicht einstellt, dann aber ist es von Bedeutung, daß der Kontakt durch hohe Temperatur ein

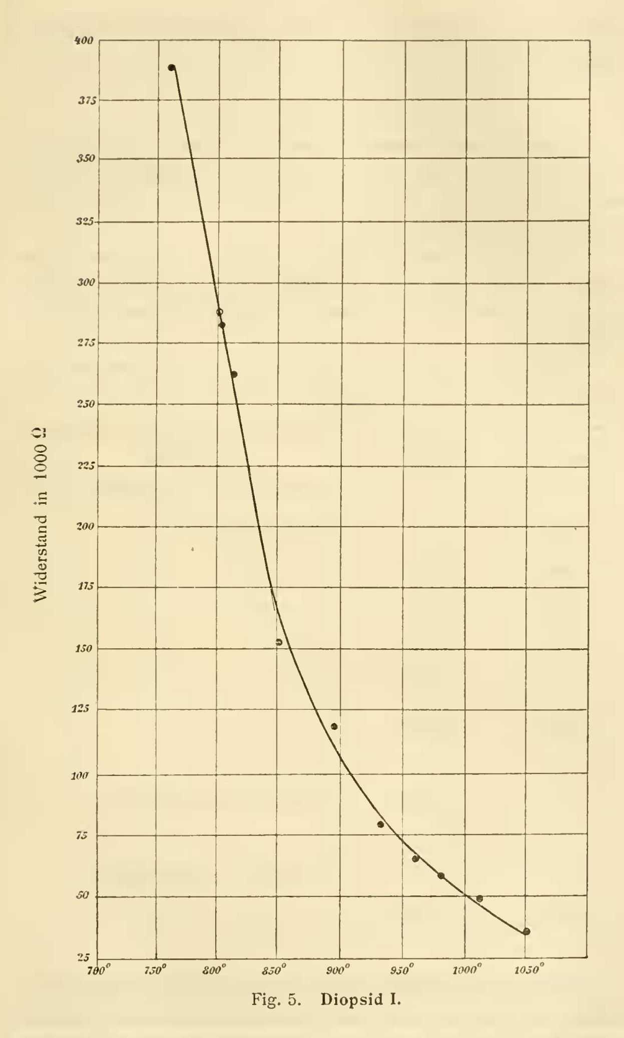


Fig. 5. **Diopsid I.**

besserer wird. Die Erscheinung, daß der Beginn der Leitfähigkeit beim Erhitzen höher gelegen ist als beim Abkühlen,

trat bei allen Versuchen ein und dürfte auf diese Umstände zurückzuführen sein.

Zweiter Versuch.

Dieselbe Platte wurde nochmals untersucht. Die Leitfähigkeit trat bei 860° ein, also nicht viel verschieden wie bei dem ersten Versuch. Der Unterschied von 40° dürfte auf besseren Kontakt zurückzuführen sein.

Bei diesem Versuch wurde auf eine viel höhere Temperatur erhitzt, um den Polarisationsbeginn, also die Temperatur, bei welcher sich zuerst ein Polarisationsstrom zeigt, festzustellen.

Die Zahlen, welche mit Wechselstrom erhalten wurden, sind folgende (siehe auch Fig. 6):

Temperatur	Widerstand in Ω	Anmerkung
810°	∞	Keine Leitfähigkeit.
860	171820	
930	123330	
960	85238	
1040	51728	
1080	38780	
1110	30000	
1140	21056	Erster Versuch auf Polarisation.
1210	15000	
1225	10833	Zweiter Versuch auf Polarisation.
1265	7500	

Während bis 950° keine Spur von Polarisation zu beobachten war, ist bei 1140° ein (allerdings schwacher) Polarisationsstrom merklich, es war eine Verschiebung von 10 *mm* am Galvanometer zu beobachten, nachdem ein Strom, aus einem

Akkumulator herrührend, durch 10 Minuten durchgeleitet worden war. Nach 3 Minuten war der Ausschlag von 6 *mm* auf 3·5 *mm* herabgegangen, das wäre der Betrag des gleichzeitig

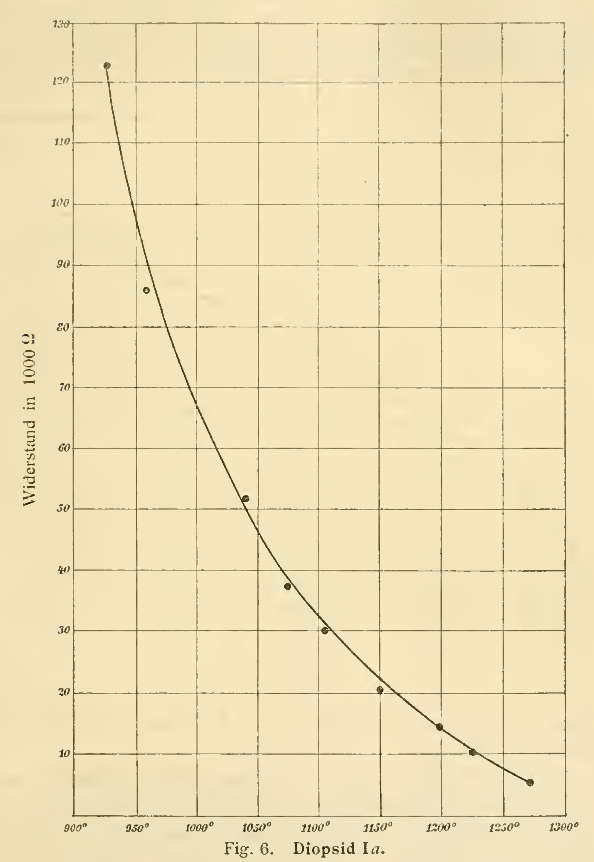


Fig. 6. **Diopsid I*a*.**

vorhandenen Thermostromes. Eine Berechnung der elektromotorischen Kraft war jedoch überflüssig, da der Betrag so gering ist, daß die Fehler bei der Berechnung zu bedeutend sind. Allerdings war der durchgeleitete Strom infolge des

Widerstandes von 21036, den die Platte zeigt, von so geringer Spannung, daß i dadurch so geringfügig wird.

Der zweite Versuch wurde bis 1225° ausgeführt, auch hier ist der Widerstand der Platte noch über 10000 Ω und daher i so gering, daß eine Berechnung nicht durchführbar ist, doch war der Ausschlag hier schon etwas größer, nämlich

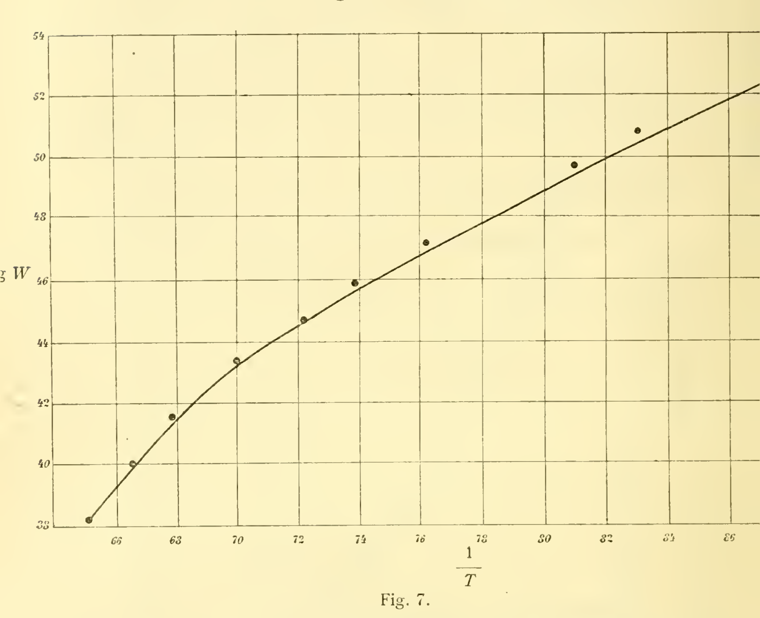


Fig. 7.

10 *mm*, welcher nach 3 Minuten auf 2·5 *mm*, den Wert des Thermostromes, fällt.

Von Wichtigkeit ist aber die sichergestellte Tatsache, daß bei 1150° Polarisationsstrom beobachtet wird; da dieser Diopsid in seiner chemischen Zusammensetzung ungefähr dem nach einer anderen Methode an erstarrter Schmelze früher untersuchten[1] Diopsid entspricht, dieser einen Schmelzpunkt von 1330 bis 1360° hat, so tritt also schon 210° (vielleicht sogar ist

[1] Diese Sitzungsber., 1908, p. 116.

dieser Betrag um etliche 10° zu erhöhen) unter dem Schmelzpunkt Polarisation ein. Bei den früheren Versuchen mit krystallinisch erstarrten Schmelzen[1] trat Polarisation erst bei höherer Temperatur ein.

Wenn wir bei Diopsid die in der zweiten Mitteilung über Silikatschmelzen ausgeführte Darstellung der logarithmischen Funktion des Widerstandes nach der von E. Rasch und Hinrichsen aufgestellten Formel

$$\log W = -\frac{v}{T} + C$$

durchführen, so ergeben sich folgende Zahlen (siehe auch Fig. 7):

T gemessene Temperatur	$T+273$	$\frac{1}{T+273}$	W Widerstand	$\log W$
860°	1183	0·0008826	171820	5·2350
930	1203	0·0008312	123330	5·0920
960	1233	0·0008110	85238	4·9306
1040	1313	0·0007616	51728	4·7137
1080	1352	0·0007391	38780	4·5886
1120	1383	0·0007231	30000	4·4771
1150	1423	0·0007027	21056	4·3233
1200	1473	0·0006789	15000	4·1761
1225	1498	0·0006675	10408	4·0174
1260	1533	0·0006523	6600	3·8195

Diopsid II.

Es handelte sich hier um eine zweite, fast farblose Diopsidplatte, die von der ersten der chemischen Zusammensetzung nach etwas verschieden, nämlich eisenärmer, wie auch dem Fundorte nach, da es sich hier um eine Platte aus dem Zillertal handelte. Die Werte sind aber weniger wichtig, weil

[1] L. c.

die Platte gesprungen war; sie sind etwas höher als für den Diopsid I (siehe auch Fig. 8).

Temperatur	Widerstand in Ω	Anmerkung
990°	260000	
1050	175000	Erster Versuch auf Polarisation.
1090	80000	
1115	48000	Zweite Polarisationsmessung.
1155	35000	
1180	25000	
1210	20000	
1225	12700	
1260	9190	
1310	4700	Dritter Versuch.

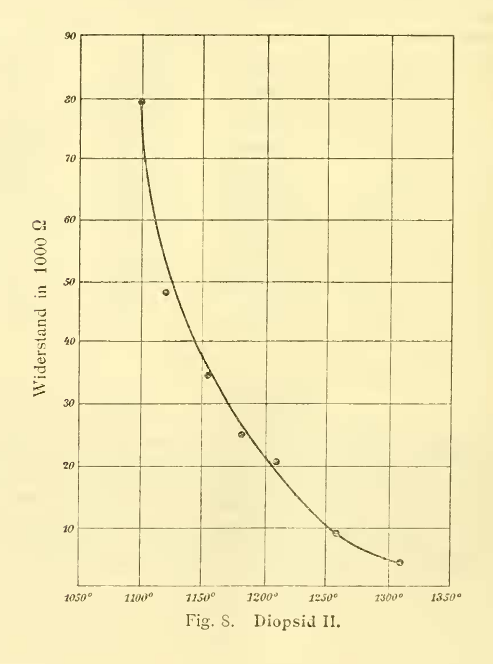


Fig. 8. Diopsid II.

Bei der Abkühlung ergab sich noch bei 840° Leitfähigkeit, doch ist der Widerstand sehr groß, 406600 Ω. Die Werte bei der Abkühlung, die hier etwas rascher folgte, sind etwas niedrigere als beim Erhitzen.

Polarisation.

Der erste Versuch wurde bei 1020° ausgeführt, und zwar unter Anwendung eines vom Straßenstrom mit 150 Volt Spannung herrührenden Ladungsstromes, welcher im Amperemeter eine Stärke von $^1/_2$ Milliampere zeigte. Es war nur eine Spur von Polarisation, nämlich zirka 10 *mm* Ausschlag, zu konstatieren; außerdem ergab sich ein Thermostrom, der einen Ausschlag von 6 *mm* hervorbringt, und es verblieben sonach für den Polarisationsstrom nur 4 *mm*.

Beim zweiten Versuch war die Spannung des Stromes 150 Volt, am Amperemeter wurde ein Ausschlag von 0·6 Milliampere abgelesen. Temperatur 1130°, Ausschlag 1·2, wovon 0·6 *mm* auf den Thermostrom fallen und abzuziehen sind.

Bei 1280° erfolgte der dritte Versuch bei einem Strome von 190 Volt; am Amperemeter wird 1·6 Milliampere abgelesen. Polarisationsausschlag 12 *mm*, außerdem ein Thermostrom, der einen konstant bleibenden Ausschlag von 2·5 *mm* gibt. Ladungsdauer 10 Minuten bei allen drei Versuchen.

Sehr auffallend sind die hohen Werte des Widerstandes gegenüber den früheren Versuchen.[1] Auf die Versuche mit Pulver wurde kein Wert gelegt, da sie ja nicht genau sein können, indessen weichen diese Werte von den für Krystallplatten erhaltenen nicht so erheblich ab als die, welche ich seinerzeit für die Leitfähigkeit aus Schmelzfluß erstarrter krystallinischer Massen erhielt. Nun ist allerdings die Genauigkeit bei der Untersuchung von Krystallplatten von 1 *mm* eine geringere als bei größerer Dicke der Masse (24 *mm*). Es wurde ja auch bei früheren Versuchen mit krystallinischen Massen

---

[1] Diese Sitzungsber., Mitteilung II, Bd. 116, 1908.

die Erfahrung gemacht, daß die Zahlen nie ganz übereinstimmten; die Ursache war wohl in der verschiedenen Korngröße und insbesondere an dem Gehalt an Glas gelegen, der oft ganz minimal, manchmal aber doch merklich war; der Gehalt an Glas beeinflußt selbst in kleinen Mengen stark die Leitfähigkeit. Die Zahlen waren bei jenen Versuchen auch nur in der Nähe des Schmelzpunktes übereinstimmende.

Im allgemeinen sind aber die bei Krystallplatten erhaltenen Zahlen ungemein hohe im Vergleich mit den bei erstarrten Schmelzmassen erhaltenen. Obgleich der Kontakt der Elektroden ein sehr guter schien, kann er doch nicht so vollkommen sein wie bei der ersten Methode und daher auch die höheren Zahlen für die Widerstände wenigstens zum Teil verursachen, aber es kann dies allein kaum der Grund für die Verschiedenheit sein. Auch die geringere Genauigkeit bei einem Elektrodenabstand von nur 1 *mm* erklärt dies nicht genügend.

Es dürfte wohl der konstant höhere Widerstand der Krystallplatten darauf zurückzuführen sein, daß in Krystallen doch Luftschichten vorhanden sind, welche die Leitfähigkeit verringern, während in der erstarrten Schmelzmasse die Glaseinschlüsse im Gegenteil die Leitfähigkeit vermehren, es ist eben hier die Spaltbarkeit zu berücksichtigen und gerade beim Diopsid zeigte der Querschnitt der Platten zahlreiche parallele Spaltrisse; diese müssen den Widerstand bedeutend erhöhen.

Quarz.

Eine von Dr. Steg und Reuter in Homburg bezogene Quarzplatte, parallel zur Achse geschliffen, zeigte bei niederen Temperaturen keine Spur von Leitfähigkeit. Erst bei zirka 880° war ein Beginn zu bemerken. Die Temperatur wurde bis 1320° gesteigert. Der Schmelzpunkt des Quarzes liegt bei zirka 1625 bis 1650°, wenn man das Mittel der stark differenzierenden Angaben nimmt; damit ist der Punkt gemeint, bei welchem der Quarz flüssig wird; er wird jedoch schon viel früher zähe und der Schmelzbeginn dürfte beträchtlich unter 1600° liegen.

Die Zahlen sind folgende (siehe auch Fig. 9):

Temperatur	Widerstand in Ω	Anmerkung
930°	101110	
1030	56667	
1125	21847	Erster Versuch auf Polarisation.
1150	16596	
1200	9417	Zweite Polarisationsmessung.
1230	7543	
1260	5748	
1300	4900	Dritte Polarisationsmessung.
1310	4084	

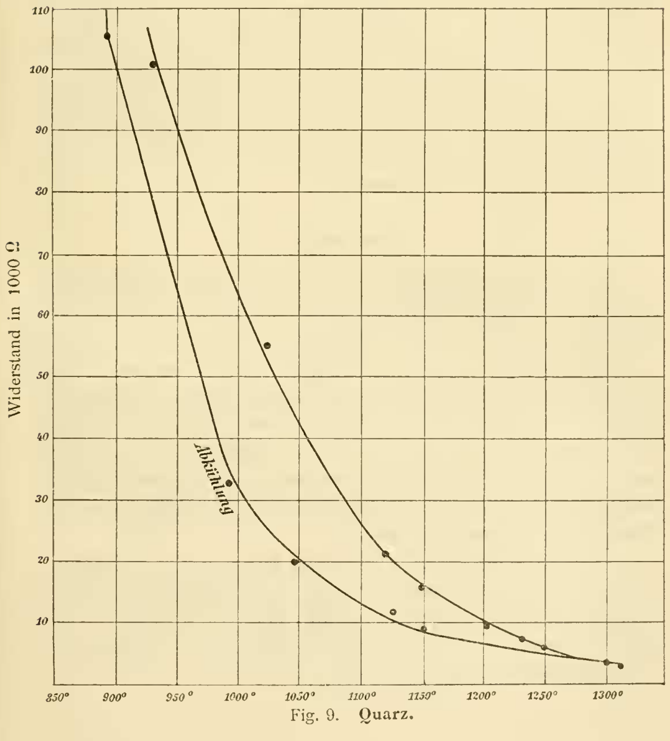


Fig. 9. Quarz.

Bei der Abkühlung ergaben sich folgende Zahlen:

Temperatur	Widerstand
1305°	4084
1150	8726
1120	12222
1045	19412
980	33478
880	107650
850	171820

Vergleicht man diese Versuchsreihe mit der früheren, so tritt bei den höheren Zahlen, wenn man die Schwierigkeit berücksichtigt, die Temperatur richtig zu messen, und auch den Umstand, daß die verschiedene Schnelligkeit der Temperaturzunahme maßgebend ist, eine ziemliche Übereinstimmung ein. Im Anfang der Erhitzung, also bei niederen Temperaturen, ist die Übereinstimmung weniger gut, was dadurch zu erklären ist, daß der Kontakt erst bei etwas höherer Temperatur ein sehr guter wird, demnach also sind die Werte beim ersten Erhitzen jedenfalls etwas zu hohe gewesen.

Polarisation.

Der erste Versuch bei 1125° ergab nahezu keinen Ausschlag nach Durchleiten eines von einem Akkumulator herrührenden Stromes durch 10 Minuten.

Bei 1200° war jedoch schon ein Ausschlag von 10 *mm* unter denselben Bedingungen zustande gekommen; die elektromotorische Kraft, die sich hieraus berechnet, war allerdings eine minimale zwischen 10^{-5} bis 10^{-6} Ampere, aber immerhin ist es wichtig, zu konstatieren, daß bei dieser in Anbetracht des hohen Schmelzpunktes des Quarzes verhältnismäßig niederen Temperatur Polarisation auftrat.

Bei dem dritten Versuch war der Strom aus dem Akkumulator während 30 Minuten durch die Schmelze geschickt worden und es ergab sich ein Ausschlag von 12 *mm*, welcher nach 3 Minuten auf 2·5 *mm* sich reduziert und welcher den Anteil des Thermostromes angibt.

Die Berechnung als logarithmische Funktion ergibt auch hier nahezu eine gerade Linie. Die Zahlen sind nach der Berechnung des Dr. V. Hess folgende (siehe auch Fig. 10):

T gemessen	$T+273$ absolute Temperatur	$\frac{1}{T+273}$	W Widerstand	log W
930°	1203	0·0008304	101100	5·0048
1030	1303	0·0007674	56667	4·7533
1120	1393	0·0007179	21847	4·3394
1150	1423	0·0007027	16596	4·2200
1200	1473	0·0006789	9417	3·9734
1230	1503	0·0006653	7543	3·8775
1300	1573	0·0006357	4900	3·6902
1315	1588	0 0006297	4084	3·6111

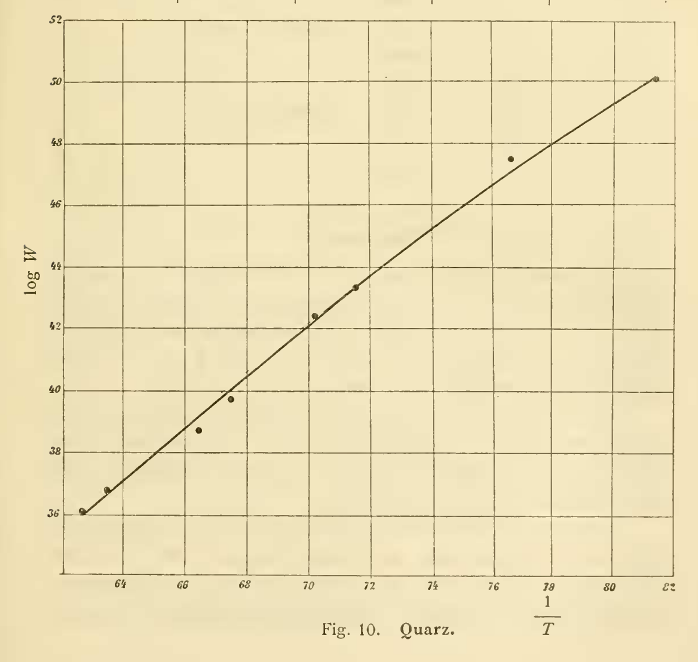


Fig. 10. Quarz. $\frac{1}{T}$

Zweiter Versuch mit Quarz.

Dieselbe Quarzplatte wurde nochmals der Untersuchung unterworfen. Die Zahlen sind:

Zeit	Temperatur	Widerstand in Ω	Anmerkung
3^h 45^m	900°	∞	
4 —	890	171800	
4 5	930	115000	
4 25	995	44500	
4 45	1020	36512	Erster Polarisationsversuch.
4 50	1040	33470	
4 55	1040	31660	
5 10	1070	23890	
5 15	1100	18980	
5 25	1140	11970	Zweiter Versuch.
5 45	1190	10830	
5 55	1250	6940	
5 57	1280	6390	Dritter Versuch.
6 5	1390	3220	
6 15	1400	3150	

Polarisation.

Der erste Versuch ergab bei 1010° einen sehr geringen Ausschlag; es war dabei der Straßenstrom verwendet worden, der 150 Volt Spannung hatte; der Ladungsstrom war entsprechend dem großen Widerstand von 36510 Ω nur 0·5 Milliampere. Der Ausschlag war 6 *mm*, also ein minimaler.

Bei 1140° war bei derselben Spannung von 150 Volt des Straßenstromes der Ladungsstrom = 0·8 Milliampere. Der Galvanometerausschlag war wieder nur minimal, nämlich 6 *mm* (nach Abzug des Thermostromes).

Der dritte und letzte Versuch wurde bei 1280° ausgeführt. Hier war die Spannung des Straßenstromes 190 Volt. Am Amperemeter wurde für den Ladungsstrom 1·6 Milliampere abgelesen. Der Ausschlag am Spiegelgalvanometer betrug

25 *mm*, welcher nach 5 Minuten auf 12 *mm* zurückging; demnach wäre der Polarisationsausschlag 13 *mm*, der restliche Ausschlag ist durch einen Thermostrom verursacht. Bei dieser Temperatur ist also der Ausschlag schon recht merklich.

Es tritt nun die Frage auf, ob das Auftreten der Polarisation schon bei 1000° bei Quarz parallel der Achse eine Folge des von Warburg und Tegetmeyer im Quarz nachgewiesenen Natriumsilikats ist, dieselben hatten ja schon bei viel niedereren Temperaturen als ich Polarisation beobachtet.

In Anbetracht des hohen Schmelzpunktes des Quarzes ist es nicht unwahrscheinlich, daß auch bei Platten parallel der Achse das der Quarzsubstanz beigemengte Natriumsilikat einen Einfluß ausübt, dies um so mehr, als wir später noch das überraschende Resultat zu verzeichnen haben, daß Quarzglas weniger leitet als dieser krystallisierte Quarz.

Durch die Untersuchungen von Warburg und Tegetmeyer[1] ist festgestellt, daß Platten, senkrecht zur Achse geschnitten, schon bei der niederen Temperatur von 244° starke Leitfähigkeit zeigen. Obgleich die Ansichten über die Ursache dieser Leitfähigkeit geteilt sind, so gehen doch alle diese dahin, daß nicht die Substanz des Quarzes (SiO_2), sondern in geringen Mengen denselben beigemengtes Natriumsilikat die Leitfähigkeit bewirkt. J. Curie[2] glaubte, daß es feine Kanäle in der Richtung der Hauptachse sind, in welchen die Flüssigkeit vorhanden ist, welcher Ansicht auch Beckenkamp[3] beipflichtet. Dem wird jedoch von Warburg und Tegetmeyer widersprochen, obgleich dieselben nachweisen, daß Quarzplatten parallel zur Achse die Leitfähigkeit nicht zeigen. Es gelang ihnen die Elektrolyse bei Platten senkrecht zur Hauptachse, wie auch der Ersatz des Natriums des Natriumsilikats durch Lithium; nach ihrer Ansicht ist das Natriumsilikat als feste Lösung anzusehen. Die von ihnen durchgeführten Versuche machen es wahrscheinlich, daß nicht eine Flüssigkeit vorliegt, sondern daß das Metall elektrolytisch wandert.

---

[1] Ann. der Physik, 1887, *32*; 1888, *35*; 1890, *41*.

[2] Lumière electrique, *28*, 1888; siehe auch R. Lorenz, II, 235.

[3] Beckenkamp, Zeitschrift für Krystallographie, *15*, 1889, 511.

Spätere Versuche von Horton[1] bestätigen jedenfalls die Ansicht, die auch Königsberger[2] teilt, daß im Quarz nicht das SiO_2 bei 300° die starke Leitfähigkeit bewirkt, sondern daß diese durch die Beimengungen verursacht wird, obgleich, wenn diese regelmäßig an der Krystallstruktur teilnehmen würde, nicht recht einzusehen wäre, warum Quarzplatten parallel zur Achse gar keine Leitfähigkeit zeigen; es muß demnach die Anordnung der Beimengung doch so sein, daß die Wanderung nur parallel der Achse möglich ist.

Polarisation wurde bei den Quarzplatten senkrecht zur Hauptachse von Warburg schon bei 300° nachgewiesen.[3]

Jedenfalls scheint aber dieses von Warburg und anderen nachgewiesene Natriumsilikat auch auf die Polarisation und die Höhe des Widerstandes bei Platten parallel der Achse einen gewissen, wenn auch weit geringeren Einfluß als bei Platten senkrecht zur Achse auszuüben. Bei dem zu einer sehr hohen Temperatur im Knallgasgebläse gebrachten Quarzglas dürfte der Stoff viel reiner sein und daher ist der Widerstand ein höherer.

Quarzglas.

Es war von Interesse, das Quarzglas mit dem Quarzkrystall zu vergleichen. Die erhaltenen Werte sind folgende.

Temperatur	Widerstand in Ω	Anmerkung
922°	132800	} Unscharfes Tonminimum.
982	83458	
988	73330	
1050	66923	
1102	26300	
1154	14272	
1167	13810	
1198	11739	
1207	10000	

[1] Philos. Magazine, 1906, 32.

[2] Jahrbuch für Radioaktivität und Elektronik, 1907.

[3] Annalen der Physik, *32*, 1887 und 1890.

Abkühlung des Quarzglases.

Temperatur	Widerstand in Ω	Anmerkung
1207°	10000	
1105	27037	Messung der Polarisation.
1015	40000	Messung des Polarisationsstromes.
978	61420	
940	80000	
880	156600	
830	207700	
800	390000	Unter 800° war kein Minimum mehr bemerkbar.

Polarisation.

Bei 1100° wurde ein Versuch zur Messung des Polarisationsstromes gemacht; der Straßenstrom zeigt 100 Volt, der Ladungsstrom gibt am Milliamperemeter 2·7 Milliampere.

Der Ausschlag war 6 *mm*, also sehr gering.

Ein zweiter Versuch gibt für den Ladungsstrom bei 1015° 1·6 Milliampere. Hier war der Ausschlag nur noch 2 *mm*, man kann also keine Polarisation mehr annehmen.

Die Polarisation ist geringer als bei Quarz, offenbar enthält das Glas nicht jene Beimengungen wie der Krystall. Allerdings ist auch behauptet worden, geschmolzener Quarz wäre überhaupt nicht elektrolytisch leitend, aber die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur ist doch sehr bedeutend und haben wir bei 1100° doch Spuren von Polarisation. Ich halte allerdings weitere Untersuchungen am Quarz noch für notwendig.

Befremdend wirkt im Vergleich zu Quarzkrystall die Höhe der Widerstände, welche wohl kaum in deren Gänze einem besseren Kontakt zugeschrieben werden können, da gerade bei Quarz der Kontakt sehr gut war.[1] Da nun amorphe

[1] K. Exner hatte nachgewiesen, daß die Platten parallel zur Achse 1000-mal bei niederer Temperatur weniger leiten als solche senkrecht dazu. Vgl. auch Felix Exner, Z. d. d. phys. Ges., III, 1901.

Körper immer geringeren Widerstand als krystallisierte zeigen, so war auch in diesem Falle solches zu erwarten. Die erhaltenen Zahlen ergeben aber für Quarzglas keine niederen Zahlen, wahrscheinlich wohl deshalb, daß auch die Platten parallel der Achse durch beigemengtes Natriumsilikat eine vergrößerte Leitfähigkeit zeigen, was auch durch das frühe Auftreten des Polarisationsstromes bei diesem Krystall bestätigt wird.

Unter Anwendung der Darstellung als logarithmische Funktion ergibt sich für Quarzglas folgendes (siehe auch Fig. 11):

T absolute Temperatur	$\frac{1}{T}$	W Widerstand	log W
1195°	0·0008368	132800	5·1232
1255	0·0007968	83458	4·9215
1261	0·0007930	73330	4·8653
1375	0·0007273	26300	4·4200
1427	0·0007008	14272	4·1544
1440	0·0006944	13810	4·1405
1471	0·0006808	11739	4·0697
1480	0·0006757	10000	4·0000
Abkühlung			
1378	0·0007257	27037	4·4320
1288	0·0007764	40000	4·6021
1251	0·0007994	61420	4·7883
1213	0·0008244	80000	4·9031
1153	0·0008673	156600	5·1958
1103	0·0009066	257700	5·4111
1073	0·0009320	390000	5·5911

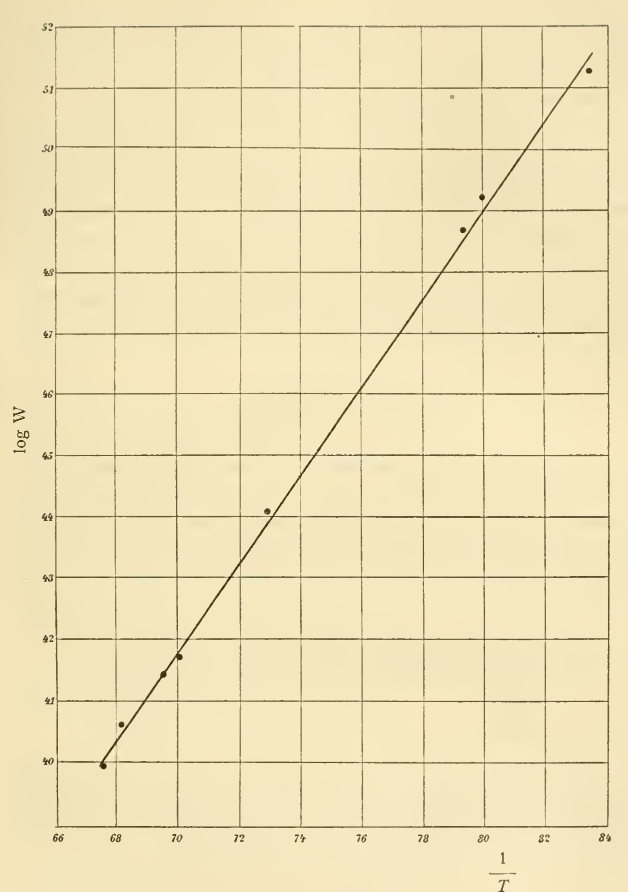


Fig. 11. Quarzglas.

Arfvedsonit von Grönland.

Der Arfvedsonit von Grönland ist ein leicht schmelzbarer Körper, dessen Schmelzpunkt bei zirka 1000° liegt, doch liegt der Schmelzbeginn jedenfalls viel tiefer, da er zu den Stoffen

gehört, die keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen. Arfvedsonit gehört jedenfalls zu den ziemlich gut leitenden Krystallen, denn schon bei 700° ist die Leitfähigkeit sehr stark. Bei 920° zeigt sich schon eine beginnende Plastizität.

Polarisation war bei 600° noch nicht vorhanden, aber bei 900° war diese sehr merklich, der Widerstand war ein minimaler, hier sind wir aber bereits in der Nähe des Schmelzpunktes; es zeigt sich bei der Temperatur von 900° mit einem Akkumulator ein Ladungsstrom von 40 Milliampere und berechnet sich aus dem Ausschlag eine Polarisationsspannung von 0·04 Volt. Bei 748° war ein minimaler Ausschlag vorhanden, demnach erscheint als erste Temperatur, bei der eine Spur von Polarisation auftritt, diese.

Glimmer (Muskovit).

Ein Muskovit von Mitchell C. wurde ebenfalls auf Leitfähigkeit geprüft und lassen sich nur sehr dünne Platten von 0·6 *mm* anfertigen. Die Temperatur konnte nur bis zirka 1100° erhöht werden, da wir dann schon nahe dem Schmelzpunkt sind und schon bei dieser Temperatur der Muskovit verändert ist.

Bei 900° beträgt der Widerstand.... 190000 Ω,
» 1000° nur noch .... 90000 Ω,
» 1050° .... 30000 Ω,
» 1070° .... 21250 Ω.

Bei dieser Temperatur wurde ein Polarisationsversuch gemacht, doch es ergab sich ein ganz minimaler Ausschlag von 2 *mm* bei Ladung durch einen Akkumulator.

Hornblende von Canada.

Ein bei 800° ausgeführter Versuch auf Polarisation ergab keine Spur eines Polarisationsstromes; der Widerstand war enorm groß: 61000 Ω.

Resultate.

Bei dem Vergleich der Widerstandsbestimmungen zwischen Krystallplatten und krystallinisch-körnigen, aus erstarrtem Schmelzfluß erhaltenen Massen ergibt sich ganz allgemein das Resultat, daß die Widerstände bei Krystallplatten viel höhere sind als bei letzteren. Nun sahen wir schon früher, daß die Werte bei diesen auch verschieden sind, je nachdem wir größeres Korn oder kleineres hatten, und daß nur in der Nähe des Schmelzpunktes die Werte für denselben Stoff gleich sind. Es lassen sich eben aus Schmelzfluß nicht leicht zwei vollkommen übereinstimmende Produkte erzielen, insbesondere sind diese niemals ganz glasfrei und auch kleine Unterschiede an Gehalt an Glas werden schon recht bedeutende Differenzen in der Leitfähigkeit ergeben.

Daß aber die bei Krystallplatten erhaltenen Widerstände durchaus viel höher sind als bei aus Schmelzfluß erstarrten, liegt sowohl darin, daß die für letztere angewendete Versuchsanordnung genauer ist als auch in dem Umstand, daß infolge der Spaltbarkeit und der in den Spaltrissen enthaltenen Luftschichten Diskontinuitäten in dem leitenden Körper auftreten, und solche die Leitfähigkeit vermindern.

Von den untersuchten Stoffen ist Arfvedsonit stark leitend, Adular stärker als Diopsid und Quarz.

Die früher gebrauchte Darstellung, bei welcher $\frac{1}{T}$ als Abszisse, log W als Ordinate genommen wird, gibt zwar nicht immer eine gerade Linie, aber doch annähernd eine solche; gegen den Schmelzpunkt zu tritt eine kleine Krümmung ein.

Auffallend ist, daß Quarz nicht geringere, sondern sogar höhere Leitfähigkeit hat als Quarzglas, es ist wahrscheinlich, daß der von Warburg nachgewiesene Gehalt an Natriumsilikat, der bei Platten senkrecht zur Achse schon bei niederer Temperatur eine höhere Leitfähigkeit und Polarisation bewirkt, auch bei Platten parallel der Achse eine wenn auch geringe Erhöhung der Leitfähigkeit bewirkt, die aber erst bei zirka 800° bemerkbar wird.

Die wichtigste Frage, welche den Zweck der Untersuchung bildete, ist die des Auftretens eines Polarisationsstromes im Krystall. Es zeigte sich in allen Krystallen schon bei niedereren Temperaturen als früher Spuren eines Polarisationsstromes; während ein solcher in Schmelzen bei den früheren Versuchen nur 100 bis 200° unter dem Schmelzpunkt konstatiert wurde, gelang es jetzt bei Anwendung höherer Spannung auch noch unter diesem Temperaturpunkte die Polarisation nachzuweisen. Bei Quarz, auch bei Platten parallel zur Achse, dürfte das sehr frühe Auftreten der Polarisation wohl nicht ganz der Substanz SiO_2 selbst zuzuschreiben sein. Es zeigen daher die Silikate elektrolytische Leitfähigkeit auch im festen Zustand.